



TITLE:

新規な結合様式を持つ高周期典型 元素化合物の反応解析

AUTHOR(S):

時任, 宣博

CITATION:

時任, 宣博. 新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書
2019, 2018: 1-1

ISSUE DATE:

2019-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/241130>

RIGHT:

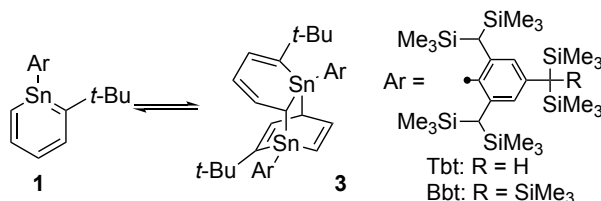
新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析

Theoretical studies on the reactions of novel main group elements compounds

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 時任 宣博

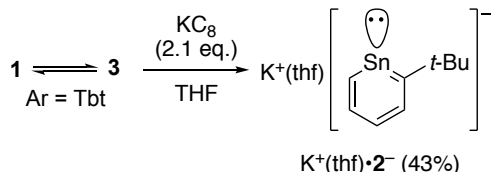
研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、スズ核置換ベンゼン **1** およびフェニルアニオン $K^+(thf) \cdot 2^-$ の性質に関する検証を行った。



1 は溶液中で単量体と二量体 **3** の平衡状態にあり、その X 線結晶構造解析による構造の確定には至っていない。そこで、**1** に対する構造最適化を Gaussian 09 {B3LYP/lanl2-DZ[Sn],6-31G(d,p)[CH]} にて行った。その構造を用いた GIAO および TD 計算 {B3LYP/TZVP[Sn],6-311G(2df,2p)[CHSi]} による NMR ケミカルシフトおよび UV/vis 吸収スペクトル吸収極大の計算結果は実測値と良い一致を示したことから、最適化構造は実際の構造をよく再現していると考えている。

また上記平衡混合物に対し、 KC_8 を作用させることにより、Tbt 基の還元的脱離反応が進行し、 $K^+(thf) \cdot 2^-$ が得られることを見出した。 $K^+(thf) \cdot 2^-$ の NICS(1) {GIAO-B3LYP/TZVP[Sn],6-311G(2df,2p)[CHSi]}/B3LYP/lanl2DZ[Sn],6-311G(d,p)[CHSi]} は -7.26 と算出された。既報のゲルマニウムの系 [NICS(1) = -8.10] に比してその絶対値はやや小さくなっていたが、依然として負に大きく、芳香族性を示すものと考えられる。



発表論文(謝辞あり)

- (1) Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Heavy Phenyllithium and -Sodium: Synthesis and Characterization of Germanium Analogues of Phenyl Anion ('Germabenzanyl Anions'). *Chem. Lett.* **2018**, 47, 708–710.
- (2) Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Ru-Complexes of an Anionic Germabenzanyl Ligand. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8044–8047.
- (3) Mizuhata, Y.; Fujimori, S.; Noda, N.; Kanesato, S.; Tokitoh, N. Generation of Stannabenzenes and Their Monomer–Dimer Equilibration. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 14436–14444.
- (4) Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Stannabenzanylpotassium: The First Isolable Tin-Containing Benzene Derivative. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17039–17045.
- (5) Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. A Mixed-Anion System Consisting of a Germyl Anion and Anions Delocalized on Conjugated Carbon Ring Skeletons. *Chem. Eur. J.* in press.